

**CEMENT KLINKER-BASED, STABILIZED BINDING
MATERIAL COMPOSITION FREE FROM ROCK
GYPSUM**

| | | |
|----------------------------|---|--|
| Publication number: | HU200511 (B) | Also published as: |
| Publication date: | 1990-06-28 | <input checked="" type="checkbox"/> HU42037 (A2) |
| Inventor(s): | SKVARA FRANTISEK; HRAZDIRA JAROSLAV; HURNIKOVA JANA; ZADAK ZDENEK | <input checked="" type="checkbox"/> CS8506937 (A1) <input checked="" type="checkbox"/> BG49978 (A1) |
| Applicant(s): | CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED | |
| Classification: | | |
| - international: | C04B9/00; C04B22/06; C04B9/00; C04B22/00; (IPC1-7): C04B22/06 | |
| - European: | | |
| Application number: | HU19860004120 19860926 | |
| Priority number(s): | CS19850006937 19850928 | |

Abstract not available for HU 200511 (B)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) Országkód

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

200511 B

(22) Bejelentés napja: 1986. 09. 26. (21) (4120/86)

(89) Oltalmi okirat származási országa:
CS. 253.499 I. sz.

Bejelentés elsőbbsége: (33) CS
(32) 1985. 09. 28.
(31) (PV-6937-85)

(41) (42) Közzététel napja: 1987. 06. 29.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 06. 28.

(51)

Int Cl⁵
CO4B 22/06

(72) Feltaláló(k):
Dr. ŠKVÁRA František
HURNÍKOVÁ Jana, Prága,
ZADÁK Zdeněk, Kolin,
HRAZDÍRA Jaroslav, Brandýsek, CS

(73) (71) Szabadalmas:
Československá Akademie Věd, Prága, CS

(54) CEMENTKLINKER-ALAPÚ, GIPSZKÖMENYES, STABILIZÁLT SAJÁTSÁGÚ KÖTŐANYAGKÉSZÍTMÉNY

(57) KIVONAT

A találmány tárgya gipszkömentes, stabilizált sajátságú, cementklíker-alapú kötőanyagkészítmény, amely a klíker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tömeg%, 225–800 m²/kg fajlagos felületű őrült klinkert, 0,001–2 tömeg% őrlési adaléket – például trietanolamint vagy etilénglikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálfém-sót vagy alkálfém-hidroxidot – például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na₂SiO₃) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált polielektrolitot – például ligninszulfonánt, kémiaiag kezelt ligninszulfonánt, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkömentes cementek kötési idejét szabályzó anyagot – például szerves hidroxisavak vagy a bőrsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, vagy foszfátokat tartalmaz.

A találmány lényege abban áll, hogy a cementpép elkészítéséhez a fenti komponensekhez a klíker tömegére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen amorf, 5000–200000 m²/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adnak, amely utóbbinak több, mint 50 %-a 5 mikrométernél kisebb részecskékből áll.

Szilícium-dioxiddal előnyösen alkalmazható fémkohászati eljárások során képződő szállóhamu.

HU 200511 B

A leírás terjedelme: 8 oldal, ábra nélkül

A találmány tárgya szilikátalapú, különösen cementklinker-alapú, hatóanyagként szilícium-dioxidot (SiO_2 -t) tartalmazó, gipszkőmentes kötőanyagkészítmény.

A gipszkőmentes cementek új típusú szervetlén kötőanyagok, amelyek egy szervetlen elektrolit (különösen alkáli-karbonát, alkáli-hidrogén-karbonát vagy alkáli-hidroxid) és egy anionaktív lágyítószer (például lignoszulfonán, szulfonált lignin vagy szulfonált polifenolát) keverékének szinergétikus hatásán alapultak. Ezeknek a cementeknek a sajátságait ismertetik például P. Skvára és M. Rybinová: The Gypsum-free Portland Cement; Cement and Concrete Research 1985, 6. szám, lásd továbbá a 198 053, 203 212 és 225 066 számú CS szerzői tanúsítványokat.

Ezeknek a cementeknek egyik jellemző sajátsága, hogy alacsony víz-cement-tényező esetében is kedvező reológiai sajátságaik megjartásával megmunkálhatók. A szilárd cement csekély pörösüregessége következtében a gipszkőmentes cementek nem csupán a rövid és hosszú időtartamú szilárdsgáukkal, hanem nagy korrozió-állóképességgükkel, keményedési képességgükkel (alacsony és negatív hőmérsékleten is), valamint magasabb hőmérsékleten mutatott nagy hőálló képességgükkel tűnnek ki (lásd: F. Skvára és munkatársai: The Gypsum-free Portland Cement Hydration and its Thermal Properties; Proceedings of the 8. Intern. Conf. Thermal Analysis 1985, 566–570. oldal, Bratislava).

Gipszkőmentes cementek esetében rövid időn belüli nagyfokú szilárdulást (1–24 órán belül) csak olyan cementekkel tudtak elérni, amelyek fajlagos felülete 500 m^2/kg -nál nagyobb. Gipszkőmentes, ennél kisebb fajlagos felületű cementekkel a jelenlegi portlandcement-nél nagyobb szilárdulást csak 3–7 napos hidratációval értek el. A gipszkőmentes, 500 m^2/kg fajlagos felületűnél finomabbra örölt cementek egyik hátránya, hogy technológiailag viszonylag nagyon nehezen valósíthatók meg: előállításuk célijából különleges, meglehetősen nagy energiaigényű, osztályozó berendezéssel ellátott örlőberendezéseket kell létesíteni (lásd a 194 892 számú CS szerzői tanúsítványt).

A 450–500 m^2/kg -nál kisebb fajlagos felületű, gipszkőmentes cementek vizsgálata során megállapították, hogy minőségük gyakorlatilag ugyanúgy függ a fajlagos felülettől, mint nagyobb fajlagos felületű, gipszkőmentes cementek esetében. A 450–500 m^2/kg -nál kisebb fajlagos felületű gipszkőmentes cementek esetében azonban a cementek reaktivitásának periódikus ingadozását figyelték meg. Ezek a periódikus változások mindenekelőtt abban mutatkoztak meg, hogy a kötésidő a tárolás idejétől függően periódikusan (az időtől függően) jelentősen ingadozott; és ennek során az ingadozást nem a tárolási körülmények (például a cement nedvesedése) idéztek elő. Ez a jelenség az ilyen típusú, gipszkőmentes cementek vizsgálata során nehézségeket okozott, mivel ezeknek a gipszkőmentes cementeknek a keverékei a tárolás idejétől függően változtatták a megmunkálási időt.

Ennek következtében beható kutatásokat végeztek a gipszkőmentes cementek területén a fenti, nemkívánt jelenség kiküszöbölésére.

A találmány alapja az a felismerés, hogy ha 0,05–20 törmeg % igen finom, amorf, 5000–200000 m^2/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk gipszkőmentes cementekhez, akkor azok hasznos sa-

jáságai javulnak, és e sajátságaik – különösen a kötésidő kezdetén – stabilizálódnak. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid hozzáadása következetében továbbá nagymértékben javul a keveréssel végzett megmunkálhatóság (például csökken a pép viszkozitása), a gép szilárdsága, különösen a rövid időtartamon belül bekövetkező szilárdulása növekszik.

- Igen finom, amorf szilícium-dioxidot portlandcementekben vagy betonban történő alkalmazását számos szabadalmi leírásban és közleményben ismertetik. Ennek az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak forrásaként szolgál a fémkohászati eljárások – például az Si, FeSi, FeCrSi vagy SiMn ötvözetei előállítása – során keletkező szállóhamu (pernye), amindöön a magas hőmérsékleten végbenemű folyamatokban SiO_2 képződik, amely SiO_2 -vé oxidálódik. Az ilyen nagyon finom, és túlnyomórészt amorf szilícium-dioxid fajlagos felülete 5000–30000 m^2/kg , vagy ennél is több [lásd P. Aitcin és munkatársai: Physical and Chemical Characterization of Condensed Silica Fumes; Am. Ceram. Bull. 63, 1487–1491 (1985)]. A szilícium-dioxidot ezeknek az eljárásoknak a során mint a szállóhamut – amely régebben a kohászati művek környezetét igen erősen szennyezte – köti meg. A szilícium-dioxid szállóhamu az amorf szilícium-dioxid megfelelő forrása; hasonlóképpen az úgynevezett pirogén szilícium-dioxid is, amely például szilícium-tetraklorid oxidációja során képződik. A pirogén szilícium-dioxid fajlagos felülete csaknem 200000 m^2/kg , tehát még a szállóhamuban lévő szilícium-dioxid fajlagos felületénél is nagyobb.
- A szállóhamuban lévő szilícium-dioxid részecskék mérete mintegy százszor kisebb a szokásos cement részecskeméreténél. Tekintettel a részecskeméretre és a fizikai állapotra (amorf alak), a szállóhamu szilícium-dioxid igen reakcióképes, és a cementben vagy betonban nagy hatású adalékként szolgál. A képzőanyaggal kalcium-hidroxid jelenlétében vagy a kalcium-hidroxiddal hidro-szilikátok képződése közben reagál, és aktívan részt vesz a hidratációs folyamatban. Reakcióképessége következtében a szilícium-dioxidos szállóhamut gyakran tekintik a legreakcióképesebb „Puzzolan”-adaléknak. J. Jahren szerint [Use of Silica Fume in Concrete; Am. Concr. Inst. Spec. Public. 79–32, 627–642 (1982)] a szilícium-dioxid adalék a betonban javítja annak megmunkálhatóságát, növeli szilárdságát, és lehetővé teszi a cementmennyiséget csökkentését a betonban.
- A szilícium-dioxidos szállóhamu alkalmazását szabadalmi leírások ismertetik (lásd például az 574 880 számú CH és 312 490 AT szabadalmi leírást), ahol portlandcementből, homokból és kökeverékből álló betonkeveréket írnak le, amelyek ezenkívül 20 törmeg % szilícium-dioxid szállóhamut és lágyítószer-adalékkot tartalmaznak. A 79 104321.9, 81 103363.8 és 81 105310.7 alapszámú EP szabadalmi bejelentésekben közlik fehér vagy portlandcement alkalmazását, amelynek részecskeméret-eloszlása állandó, részecskéinek mérete 0,5 mikrométerig terjed, és 5 nm-től 0,5 mikro-méterig terjedő részecskéit szilícium-dioxid szállóhamu alkotja. Ezt a cementet betonban lágyítószerek hozzáadásával alkalmazzák. Lágyítószerként például szulfonált melamin-formaldehid-gyantákat, kombinált ligninszármazékokat és szulfonált naftalinokat ismertetnek.

Szállóhamu alkalmazását írja le továbbá a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványban, amelyben olyan portland- vagy salak-portlandcementet közölnek, amely 3–20 tőmeg% amorf szilícium-dioxidot tartalmaz, s amely utóbbi legalább 30 % 3 mikrométernél kisebb méretű részecskékből, és legalább 50 % 20 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll; továbbá 0,5–1 tőmeg% diszpergálószert, előnyösen vízoldható melamin-formaldehid-bitument, ligninszulfonánt vagy naftalinszulfonsav kondenzációs terméket, előnyösen lauril-szulfátot vagy nátrium-abietátot tartalmaz.

Az eddig ismert megoldások szerint, ha cementet vagy a betont igen finom amorf szilícium-dioxid hozzáadásával készítik, akkor portland- vagy salak-portlandcementből indulnak ki, amely kötésidő-szabályozó szerként gipszkötvet tartalmaz. Az igen finom, amorf szilícium-dioxid alkalmazása során a beton keverési megmunkálhatóságának javulását érték el annak következében, hogy az üregeket a sokkal finomabb eloszlású szilícium-dioxidot tartalmazó cementrészecskék töltötték ki; mindenáltal alacsony vízcement-tényező mellettől jó megmunkálhatóság céljából (azaz olyan esetekben, amikor $W = 0,35$ (a vízcement-tényező a víz és cement viszonyát jelenti) meglehetősen nagymennyiségű lágyítószert kellett alkalmazni adalékként (lásd az 574 880 számú CH szabadalmi leírást és a 81 105 310.7 számú EP szabadalmi bejelentést, ahol a cementre vonatkoztatva 3–7,2 % mennyiségen alkalmazzák a lágyítószert). Ez a mennyiség lényegesen magasabb, mint a betonban általában alkalmazott lágyítószerek mennyisége. E magas lágyítószermennyiség csökkentése csak a vízcement-tényező növelésével lehetséges, amint ez a 214 137 számú CS szerzői tanúsítványból következik, amely szerint 0,3–0,5 tőmeg % lágyítószeraldaléket alkalmaztak (a cement tőmegére vonatkoztatva), de természetesen a betonkeverék vízcement-tényezójét $W = 0,78$ -ra növeltek.

A 200 215 számú CS szerzői tanúsítványban közölnek továbbá egy cementklinker-alapú kötőanyagot, amelynek fajlagos felülete 150–3000 m²/kg, a részecskék 2–95 tőmeg%-ának a mérete 5 mikrométernél nagyobb, s amely 0,01–8 tőmeg % ligninszulfonán-alapú anyagot, készítési vizet, 0,01–8 tőmeg % alkáli-fém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot vagy alkáli-földfém-karbonátot vagy -hidrogén-karbonátot és/vagy 0,1–8 tőmeg % további ismert kötőanyag-adaléket tartalmaz a klinker összes mennyiségére vonatkoztatva, valamint 5–90 tőmeg% olyan anyagot tartalmaz (a klinker összes mennyiségrére vonatkoztatva), amelyben oxigéntartalmú szilícium-vegyület, például bentonit, szilikálszínt, szállóhamu, salak vagy ezek keveréke van jelen.

A fenti hátrányokat a jelen találmany kiküszöböli. A találmany lényege cementklinker-alapú, gipszkötőmentes kötőanyag, amely 99,5–88 tőmeg%, 225–800 m²/kg fajlagos felületű örlött klinkert, 0,001–2 tőmeg % örlési adaléket, például trietanol-amint vagy etileneglikolt, 0,2–4 tőmeg% alkáli-fémsót vagy alkáli-fém-hidroxidot, például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na_2SiO_3), 0,2–3 tőmeg % szulfonált polielektrolitot, például ligninszulfonánt, kémiaiag kezelt ligninszulfonánt, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot és 0,1–3

tőmeg% gipszkőmentes cementek kötési idejét szabályozó anyagot, például szerves hidroxisavak vagy a bőrsav sóit, szilíciumorganikus észtereket, foszfátokat tartalmaz, amelyhez további adalékként 0,05–20 tőmeg% szilícium-dioxidot, előnyösen a szilícium vagy vas-szilícium-ötvözeti előállítása során kapott amorf, 5000–200000 m²/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot adunk, amely több mint 50 % 5 mikrométernél kisebb méretű részecskét tartalmaz. A fentiekben megadott tömegszázalékos adatokat a klinker tömegére vonatkoznak.

A találmany értelmében azt találtuk, hogy szinergetikusan ható szulfonált polielektrolit (például ligninszulfonán, szulfonált polifenolátok) és szervetlen elektrolit (például karbonát) keverékekének az alkalmazásával gipszkőmentes cement és szilícium-dioxid szállóhamu keveréke $W = 0,30$ vízcement-tényező esetében is a kedvező reológiai sajátságok megtartásával, lényegen kisebb mennyiségű lágyítószer alkalmazásával, mint a portlandcement esetében, megmunkálható.

Oxigéntartalmú szilíciumvegyületek cementklinker-alapú kötőanyagok sajátságaira kifejtett hatásának vizsgálata során megállapítottuk, hogy e vegyületek – mindenekelőtt a szilícium-dioxid – részecskemérete és fizikai állapota erős befolyást gyakorol az elért sajátságokra (például a szilárdságra). A kötőanyag reológiai sajátságainak javítása céljából igen lényeges, hogy a cementrészecskék közötti üregeket részecskékkel – például nagyon finom szilícium-dioxiddal – töltsek ki.

Ez annyit jelent, hogy egy ilyen kötőanyag részecskéi átlagos átmérőjének kisebbnek kell lennie, mint a legkisebb cementrészecské méretének. Ha a cement és a hatóanyag (például szilícium-dioxid kvarcisz alakjában, szilícium-dioxid kivonat formájában, vagy az úgynevezett kaolinit-feldolgozási íszap) granulometriás görbéje átfedi egymást, akkor a reológiai sajátságok elégé erősen romlanak, és alacsony vízcement-tényező esetében a jó megmunkálhatóság nem érhető el. Másrészt az igen finom eloszlású szilícium-dioxid találmany szerint alkalmazása megváltoztatja a granulometriás görbét – például ha az egyes részecskék elektromikroszkóppal megállapított átlagos nagysága körülbelül 0,1 mikron vagy kisebb (például szilícium-dioxid szállóhamu vagy pirogén szilícium-dioxid esetében) – és lehetővé teszi igen kompakt por megmunkálását (feldolgozását). Ez a por a megmunkáláshoz csupán minimális mennyiségi vizet igényel azon előfeltétellel, hogy ez a cementpor gipszkötvet nem tartalmaz.

Hasonlóképpen a szilícium-dioxid fizikai állapota is nagyon lényeges. A szilícium-dioxidnak kalcium-hidroxiddal végbenyomó reakciójához – amely a cement hidratációja során játszódik le – a szilícium-dioxid állapota optimális. Ha a finomra őrült szilícium-dioxidban a kristályos részecskék aránya növekszik, akkor reakcióképessége csökken. A találmany értelmében optimálisan olyan szilícium-dioxidot alkalmazunk, amelynek fajlagos felülete nagy, átlagos részecskemérete igen kicsi, és előnyösen amorf.

Ha igen finom eloszlású, amorf szilícium-dioxidot adalékként optimális koncentrációban gipszkőmentes cementekben alkalmazunk, akkor nemcsak annak reológiai sajátságai javulnak, hanem ez egyszersmind lehetővé teszi a fentiekben említett labilitás kiküszö-

bölést (azaz a 450–500 m²/kg-nál kisebb fajlagos felületű, gipszkőmentes cementek kötési kezdetének az ingadozását). Az igen finom, amorf szilícium-dioxidnak gipszkőmentes cementben adalékként való alkalmazása lehetővé teszi a gyors szilárdulást, amelyet a C-S-H fázis magainak gyors kialakulása határoz meg. A gipszkőmentes cementek szilárdsgának növekvése a szilícium-dioxid szállóhamu csekélyebb koncentrációjánál is megfigyelhető, mint az a technika jelenlegi állásából ismert. A szilárdsgának ez a növekvése – különösen a rövid időn belül fellépő szilárdulás növekvése – már (a cement tömegére vonatkoztatva) körülbelül 0,1 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékolása során, egyes esetekben még ennél alacsonyabb koncentrációban is megfigyelhető.

A találmányt az alábbi – nem korlátozó jellegű – kiviteli példákban részletesen ismertetjük.

A pép reológiai sajátságainak megítélésére az alábbi, vizuális értékelése alapján készült, empirikus skálát alkalmaztuk:

- 0: megmunkálhatatlan, száraz pép;
- 1: a pép csak 50 Hz rezgésszám esetében cseppfolyós;
- 2: a pép csak a keverődob ütögetésekor lesz cseppfolyós;
- 3: a pép a keverődobból a gravitáció hatására kifolyik;
- 4: a pép híganfolyós;
- 5: a pép viszkozitása csekély, híganfolyós.

A próbatest előkészítése során az előkészített teszteket az előkészítés után minden esetben telített vízgözi tartalmazó térségbe helyeztük 24 órán át, majd a 28. napig 20 °C hőmérsékletű vízben helyeztük.

A százalékos adatok a példákban minden esetben az örök cementklíker tömegére vonatkoznak (ha erre vonatkozóan külön megjegyzést nem teszünk).

I. példa

Az előzőleg aprított klinkert (származási helye: Hranice-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után 300 m²/kg fajlagos felület elérésig 5 őrlöttük. A cement megőrlése után közvetlenül körülbelül 200 g cementet üvegdugós lombikba mértünk. A lombikot továbbá úgy töltöttük fel paraffinnal, hogy a cementnek a levegő nedvességtartalmaz által történő elohidratációját kizártuk. Az egyes lombikokból meghatározott intervallumokban pépet dolgoztunk fel 10 0,4 tömeg% szulfonált polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával.

Megfigyeltük a pép kötésének kezdő időpontját. Minden egyes kísérletre csak egyetlen lombik tartalmát alkalmaztuk, a többiben az anyagot tovább tároltuk.

Azonos intervallumokban ugyanaból a cementből, azonos tárolási feltételek mellett pépeket dolgoztunk fel úgy, hogy a cementhez 1–10 tömeg % mennyiségen szilícium-dioxid szállóhamut adtunk, és megfigyeltük a pépek kötésének kezdetét. A kötési idők kezdetét az I. táblázatban foglaltuk össze.

A kísérleteinkben alkalmazott, és a továbbiakban szilícium-dioxid szállóhamunak nevezett szilícium-dioxid kristályos szilicium előállításának hulladékterméke, amelynek összetétele: legalább 95 % szilícium-dioxid, legfeljebb 0,5 % vas(III)-oxid (Fe₂O₃), legfeljebb 0,4 % aluminium-oxid, legfeljebb 0,4 kal-cium-oxid, legfeljebb 0,4 % magnézium-oxid, legfeljebb 0,6 % szén, és legfeljebb 0,5 % víz (a szilícium-dioxid tömegére vonatkoztatva).

Ez a „KOMSIL” kereskedelmi néven szállított szilícium-dioxid a röntgendiffrakcióval végzett vizsgálat szerint gyakorlatilag amorf. Raszter-elektron-mikroszkóp segítségével megállapítottuk, hogy ez a szállóhamu 2–6 mikrométer méretű részecske-halmazokat tartalmaz, és egyes részeinek átlagos mérete 0,2 mikrométer.

1. táblázat:
A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

| A tárolás napjainak száma | 0 % | Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom | 1 % | 2 % | 4 % | 6 % | 10 % |
|---------------------------|------------------------------|--|-----------|-----------|-------|---------|------|
| 1 | 5 óra 30' | 2 óra 30' | 1 óra 40' | 1 óra 25' | 1 óra | 52 perc | |
| 2 | 5 óra 20' | | | | | | |
| 7 | 1 óra 20' | A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt állandó. | | | | | |
| 10 | 3 óra 15' | Tárolás: az eredmények ± 5 %-on belül szórnak. | | | | | |
| 15 | 3 óra | | | | | | |
| 20 | több, mint 7 óra | | | | | | |
| 25 | 3 óra 30' | | | | | | |
| 30 | 6 óra 30' | | | | | | |
| 31–180 napig | 7–18 óra között ingadozik | | | | | | |

2. példa

Az 1. példa szerint előkészített cementből 14 napig üvegdugós lombikban történt tárolása után pépet készítettünk $2 \times 2 \times 2$ cm méretű próbatestek előállításához. Az 1. példához hasonlóan adalékként 0,4

5

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk, és szilícium-dioxid szállóhamut is hozzáadtunk.

Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat:

| Víz/cement arány | Víz/cement + SiO ₂ | SiO ₂ -szállóhamu tartalom | Megmunkálhatóság | Húzószilárdság (MPa) | | | |
|------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|----------------------|--------|-------|--------------|
| | | | | 2 óra | 24 óra | 7 nap | 28 nap múlva |
| 0,22 | 0,219 | 1 % | 3 | 10,8 | 62,5 | 71,3 | 79,8 |
| 0,22 | 0,217 | 2 % | 3-4 | 8,8 | 65,8 | 95,3 | 105,8 |
| 0,22 | 0,211 | 4 % | 3-4 | 12,8 | 65,5 | 90,5 | 97,0 |
| 0,22 | 0,207 | 6 % | 4-5 | 10,5 | 58,3 | 87,8 | 107,0 |
| 0,22 | 0,205 | 8 % | 4 | 13,4* | 60,0 | 89,0 | 102,0 |
| 0,22 | 0,200 | 10 % | 3-4 | 13,0 | 64,8 | 88,0 | 102,3 |
| 0,22 | 0,192 | 15 % | 3 | 12,4 | 60,2 | - | - |
| 0,22 | - | 0 % | 2-3 | 4,0 | 60,5 | 90,1 | 100,7 |

*: A szilárdságot 3 óra elmúltával határoztuk meg.

3. példa

Gipszkőmentes klinkerből (származási helye: Lochkov-i Cementmű) 0,05 tömeg% trietanol-amin hozzáadása után őrléssel 470 m²/kg fajlagos felületű cementet készítettünk. Ezt a cementet az 1. például leírt körülmények között tároltuk. E cementből 0,4

tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolát és 1 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadása után 0,22 víz/cement arány megtartásával pépeket készítettünk; az 1. példához hasonlóan 2-10 tömeg% mennyiségben szilícium-dioxid-szállóhamut is adtunk hozzá.

A kötési idők kezdetét a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat:

A pép kötésének kezdeti időpontja 0,22 víz/cement arány mellett

| A tárolás napjainak száma | Szilícium-dioxid-szállóhamutartalom | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|---|-----------|-------|---------|---------|
| | 0 % | 2 % | 4 % | 6 % | 8 % | 10 % |
| 1 | 1 óra 50' | 1 óra 50' | 1 óra 23' | 1 óra | 55 perc | 45 perc |
| 2 | 1 óra 40' | | | | | |
| 3 | 2 óra 30' | A kötés kezdeti időpontja az egész periódus alatt | | | | |
| 4 | 2 óra | állandó. | | | | |
| 6 | 35 perc | Tárolás \pm 5 % szórással. | | | | |
| 10 | 1 óra 20' | | | | | |
| 15 | 90 perc | | | | | |
| 20 | 3 óra 50' | | | | | |
| 25 | 2 óra 15' | | | | | |
| 30 | 2 óra | | | | | |
| 35 | 2 óra 10' | | | | | |
| 60 | 3 óra 30' | | | | | |
| 80 | 4 óra 30' | | | | | |
| 100 | 3 óra 50' | | | | | |

4. példa

A 3. példa szerint, azonos körülmények között a Lochkov-i Cementműből származó cementpépet dolgoztunk fel. A 3. példától e kísérletünk az adalékokban különbözőt: 1,2 tömeg% nátrium-karbonátot és 0,85 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonánt alkalmaztunk.

60 65 2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu adalékként való alkalmazásakor a kötés kezdeti időpontja 55 perc, 6 tömeg% adalékolásával 45 perc, 8 tömeg% adalékolásával 45 perc, 10 tömeg% adalékolásával 40 perc.

5

A kötés kezdeti időpontja állandó maradt a megfigyelt tárolási idő során – a légnedvesség kizárasa esetén – 3 hónapon át.

5. példa

A 3. példa szerint előkészített cementből 14 napi tárolás után a 3. példában leírt körülmények megtartásával pépet készítettünk.

5 Eredményeinket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat:

| Víz/cement arány | Víz/cement + SiO ₂ | SiO ₂ -szállóhamu tartalom | Megmunkálhatóság | Nyomószilárdság | | | |
|------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------|--------|-------|--------------|
| | | | | 2 óra | 24 óra | 7 nap | 28 nap műlva |
| 0,22 | 0,217 | 2 % | 3 | 10,0 | 59,8 | 72,8 | 101,5 |
| 0,22 | 0,211 | 4 % | 4 | 21,8 | 55,8 | 61,0 | 105,9 |
| 0,22 | 0,205 | 8 % | 4–5 | 16,0 | 68,7 | 60,8 | 106,7 |
| 0,22 | 0,200 | 10 % | 4–5 | 18,7 | 51,2 | 76,4 | 93,7 |
| 0,22 | – | 0 % | 3 | 5,0 | 52,0 | 75,6 | 100,2 |

Összehasonlító kísérlet

A Lochkov-i „PC 400” jelű portlandcementből (fajlagos felülete 380 m²/kg) 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadásával pépet készítettünk.

A pép víz cement-tényezőjét úgy választottuk meg, hogy a pép megmunkálhatósága a fenti empirikus skála szerint a 3–4 értéket elérje. A víz cement-tényező értéke W = 0,40 volt. A 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adalékként tartalmazó „PC 400” pép a keményedés után 2 órával gyakorlatilag mérhetetlen szilárdulást ért el; 24 óra elmúltával a nyomószilárdság értéke 34,8 MPa-nak, 7 nap elmúltával 10,3 MPa-nak adódott.

Az 1–5. példákkal összehasonlíta látható, hogy a gipszkőtől való mentesítés útján, és annak a cementben légyűtőzer és szervetlen só kombinációjával történő helyettesítésével, szilícium-dioxid-szállóhamu hozzáadásával lényegesen kedvezőbb eredmények érhetők el.

6. példa

A cementpép előkészítéséhez a Malomerice-i Cementműből származó őrült klinkert alkalmaztunk, amelyet 0,1 tömeg% etilénglikol hozzáadása után 720 m²/kg fajlagos felület elérésig őrültünk. A cementpépből adalékként 1,1 tömeg% oxidált nátrium-ligninszulfonáni és 1 tömeg% nátrium-hidrogén-karbonátot alkalmaztunk. Az őrült klinkert a pép készítése során első esetben a kaolinfeldolgozás iszapjából származó, igen finom szilícium-dioxiddal, második esetben szilícium-dioxid szállóhamuval kevertük össze. Az iszapformában lévő szilícium-dioxid – a röntgenvizsgálat adatai szerint – túlnyomórészt kristályos volt, mik a szilícium-dioxid szállóhamu gyakorlatilag amorfnak bizonyult.

A szilícium-dioxid szállóhamu tulajdonságait az 1. példában adtuk meg. Az iszabpóból származó szilícium-dioxid részecskeméret-eloszlása a következő értékeket mutatta: ülepítési elemzés alapján.

30 2 mikrométernél kisebb 25 %,
5 és 2 mikrométer közötti méretű 17,3 %,
10 és 5 mikrométer közötti méretű 22,5 %,
15 és 10 mikrométer közötti méretű 15,5 %,
20 és 15 mikrométer közötti méretű 8,29 %,
63 és 20 mikrométer közötti méretű 11 %.

35 A pépek reológiai sajátágainak meghatározásával kapott eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat:

| ÖSSZETÉTEL | Megmunkálhatóság az empirikus skála szerint | Víz/ cement | 40 | |
|---|---|----------------|---|----------|
| | | | 80 % cement + 20 % SiO ₂ -iszap | 0–1 0,30 |
| 45 90 % cement + 10 % SiO ₂ -iszap | 1–2 0,30 | | | |
| 50 95 % cement + 5 % SiO ₂ -iszap | 2 0,30 | | | |
| 100 % cement | 5 0,30 | | | |
| 45 85 % cement + 15 % SiO ₂ -szállóhamu | 3 0,22 | | | |
| 55 90 % cement + 10 % SiO ₂ -szállóhamu | 3–4 0,22 | | | |
| 94 % cement + 6 % SiO ₂ -szállóhamu | 4 0,22 | | | |
| 55 96 % cement + 4 % SiO ₂ -szállóhamu | 4–5 0,22 | | | |
| 60 98 % cement + 2 % SiO ₂ -szállóhamu | 3–4 0,22 | | | |
| 100 % cement | 2 0,22 | | | |

7. példa

65 Hranice-i klinkerből félüzemi méreben, cirkulációs malomban gipszkőmentes cementet állítottunk elő,

gipszkőmentesen $710 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felület elérésig. Az őrlést 1 tömeg% nátrium-ligninszulfonán por és 0,8 tömeg% nátrium-karbonát hozzáadásával végeztük.

Nátrium-ligninszulfonánként részben feldolgozott szulfitlúgot használtunk, amely a kisérő monoszacharidokat és azok oxidációs termékeit tartalmazta. A ligninszulfonánban jelenlévő szerves kísérőanyagokat a redukáló anyagok elemzésével jellemzük, ezek koncentrációja 6,7 %-ot tett ki (a ligninszulfonán szárazanyagtömegére vonatkoztatva).

Ebből a gipszkőmentes cementből $W = 0,25$ víz/cement aránytalal pépet készítettünk, amelynek feldolgozhatósága a fenti empirikus skála szerint 2–3-nak adódott. E pép kötésének kezdeti időpontja 4,5–6 óra volt.

A továbbiakban olyan pépet készítettünk ugyan-ebből a cementből, amelyhez 6 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk. E pép víz/cement aránya $W = 0,25$ volt, a víznek az összes szilárd alkatrészhez való viszonya (cement + SiO_2 -szállóhamu) 0,238-at tett ki. E pép kötésének kezdeti időpontja 1 óra 10 percenk adódott, amely a kötési idővel gyakorlatilag összemésődött.

Pépet készítettünk továbbá 0,238 víz/cement aránytalal, amelynek megmunkálhatósága fenti skála szerinti 1–2-nek adódott.

Ha gipszkőmentes cementhez azonos víztartalom mellett (és az összes szilárdanyagtartalom növelésével) szilícium-dioxidot szállóhamut adtunk, akkor a megmunkálhatóság foka javult. A szilícium-dioxid szállóhamu hozzáadása lehetővé tette továbbá a szerves kísérőanyagokat nagy mennyiségen tartalmazó ligninszulfonán negatív hatásának kiküszöbölését, és ezáltal e cement sajáságainak stabilizálását.

8. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, $550 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felületű őrlött cementklinkerből (az őrlés során 0,2 tömeg% nátrium-ligninszulfonánt adtunk hozzá) $W = 0,25$ víz/cement aránytalal pépet készítettünk.

Adalékként 0,5 tömeg% nátrium-kálium-tartarátot és 1,5 tömeg% kálium-karbonátot alkalmaztunk. 4 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk hozzá. Az így kapott pép kötésének kezdeti időpontja 45 perc volt.

9. példa

A 0,1 tömeg% etilénglikolt mint adaléket tartalmazó, $590 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felület elérésig őrlött cementklinkerhez száraz állapotban 4 tömeg% szilícium-dioxidot adtunk [a Bayer cég (Német Szövetségi Köztársaság) terméke, fajlagos felülete 152000 m^2/kg].

Pépet készítettünk $W = 24$ víz/cement aránytalal. A megmunkálhatóság a fenti empirikus skála szerint 3–4-nek adódott.

5 10. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felület elérésig őrlött cementklinkerből 1/3 homok/cement aránytalal habarcot készítettünk.

Adalékként 5 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut, 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot alkalmaztunk. Az alaposan megmunkált habarc cement/víz aránya $W = 0,30$, a víz és az összes szilárd anyag (cement + SiO_2 -szállóhamu) aránya 0,283 volt. A habarc nyomószerűsége 6 óra után 6 MPa értéket, 24 óra után 40 MPa értéket ért el. A habarc kötésének kezdeti időpontja 1 órának adódott.

11. példa

A Lochkov-i Cementműből származó, 0,1 % etilénglikol hozzáadásával $590 \text{ m}^2/\text{kg}$ fajlagos felület elérésig őrlött klinkerből 0,22 víz/cement aránytalal pépet készítettünk. A pép feldolgozása előtt a cementhez 0,2 tömeg% szilícium-dioxid szállóhamut adtunk (a cement tömegére vonatkoztatva). További adalékként 0,4 tömeg% szulfonált nátrium-vas-polifenolátot és 1 tömeg% nátrium-karbonátot oldottunk a keverési vízben. A pép kötési ideje 25 perc volt, és keményedés után 3 órával 14,8 MPa nyomószerűséget ért el.

Az azonos víz/cement aránytalal és azonos adalékokkal, de szállóhamu nélkül készített pép nyomószerűsége a keményedés után 2 órával 7,2 MPa-nak adódott.

35

SZABADALMI IGÉNYPONT

1. Cementklinker-alapú, gipszkőmentes, stabilizált sajátsgáú, kötőanyagkészítmény, amely a klinker tömegére vonatkoztatva 99,5–88 tömeg%, 225–800 m^2/kg fajlagos felületű őrlött klinkert, 0,001–2 tömeg% őrlési adaléket – például trietanol-amint vagy etilénglikolt –, 0,2–4 tömeg% alkálifémsöt vagy alkáli-fém-hidroxidot – például nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot, kálium-karbonátot, kálium-hidrogén-karbonátot vagy nátrium-szilikátot (Na_2SiO_3) –, 0,2–3 tömeg% szulfonált polielektrolitot – például ligninszulfonánt, kémiaiag kezelt lignin-szulfonánt, szulfonált lignint, szulfonált polifenolátot –, és 0,1–3 tömeg% gipszkőmentes cementek kötési idejét szabályzó anyagot – például szerves hidroxikloridok vagy foszfátokat tartalmaz –, azzal jellemzve, hogy a klinker tömegére vonatkoztatva 0,05–20 tömeg% előnyösen amorf, 5000–200000 m^2/kg fajlagos felületű szilícium-dioxidot (SiO_2) tartalmaz, amely utóbbinak több, mint 50 %-a 5 mikrométernél kisebb méretű részecskékből áll.